

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>

G 03 C 8/40

識別記号

5 0 5

庁内整理番号

6956-2H

⑬公開 平成2年(1990)12月25日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全31頁)

⑭発明の名称 熱現像カラー感光材料

⑰特 願 平1-131763

⑱出 願 平1(1989)5月25日

⑲発 明 者 田 口 敏 樹 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会  
社内⑲発 明 者 河 田 憲 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会  
社内⑲出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地  
会社

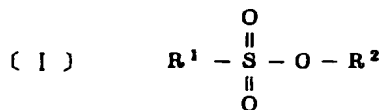
## 明 細 書

1. 発明の名称 熱現像カラー感光材料

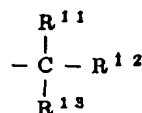
2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも感光性ハロゲン化銀、バインダー、ハロゲン化銀が銀に還元される反応に対応もしくは逆対応して拡散性の色素を放出あるいは形成する色素供与性化合物、ならびに水に難溶な塩基性金属塩化合物を有する熱現像カラー感光材料において、さらに以下の一般式〔Ⅰ〕、〔Ⅱ〕で表される化合物の少なくとも一種を含むことを特徴とする熱現像カラー感光材料。

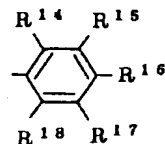
一般式

ここでR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は下記一般式〔Ⅲ〕又は〔Ⅳ〕で表される基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>に含有される炭素原子数の和は10以上である。

〔Ⅲ〕



〔Ⅳ〕



一般式〔Ⅲ〕、〔Ⅳ〕のR<sup>11</sup>～R<sup>18</sup>は炭素原子上の置換基(水素原子を含む)を表わす。

但し、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は一般式〔Ⅲ〕で表わされる置換基の脂肪族Taft定数(σ<sup>\*</sup>値)、一般式〔Ⅳ〕のR<sup>14</sup>およびR<sup>18</sup>のTaft定数(σ<sup>-</sup>値)、R<sup>15</sup>およびR<sup>17</sup>のHammett定数(σ<sub>m</sub>値)、R<sup>16</sup>のHammett定数(σ<sub>p</sub>値)の総和が0以上になるように選ばれる。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は熱現像カラー感光材料に関するものであり、特に生保存性に優れ、画像の最高濃度が高

く、ステインの低いカラー画像を得ることができる熱現像カラー感光材料に関するものである。

#### (背景技術)

熱現像感光材料はこの技術分野では公知であり、熱現像感光材料とそのプロセスについては、たとえば「写真工学の基礎」非銀塩写真編(1982年コロナ社発行)の242頁～255頁に記載されている。

熱現像でカラー画像を得る方法についても、多くの方法が提案されている。

例えば、米国特許3,531,286号、同3,761,270号、同4,021,240号、ベルギー特許第802,519号、リサーチディスクロージャー誌(以下RDと略称する)1973年9月3/～32頁等には現像薬の酸化体とカプラーとの結合により色画像を形成する方法が提案されている。

しかし、上記のカラー画像を得る熱現像感光材料は非定着型であるため画像形成後もハロゲン化銀が残っており、強い光にさらされたり、長期保

存をすると徐々に白地が着色してくるという重大な問題が引き起こされる。さらに、以上の諸方法では一般に現像に比較的長時間を要し、得られた画像も高いカブリと低い画像濃度しか得られないという欠点を有していた。

これらの欠点を改善するため、加熱により画像状に拡散性の色素を形成または放出させ、この拡散性の色素を、水などの溶媒によつて媒染剤を有する受像材料に転写する方法が提案されている。(米国特許4,500,626号、同4,483,914号、同4,503,137号、同4,559,290号;特開昭59-165034号等)

上記の方法では、まだ現像温度が高く、感光材料の経時安定性も充分とは言えない。そこで塩基あるいは塩基プレカーサーと微量の水の存在下で加熱現像し、色素の転写を行わせることにより現像促進、現像温度の低下、処理の簡易化をする方法が特開昭59-218,443号、同61-238056号、欧州特許210,660A2号等に開示されている。

熱現像でポジのカラー画像を得る方法についても多くの方法が提案されている。

例えば、米国特許4,559,290号にはいわゆるDRR化合物を色素放出能力のない酸化型にした化合物を還元剤もしくはその前駆体を存在させ、熱現像によりハロゲン化銀の露光量に応じて還元剤を酸化させ、酸化されずに残った還元剤により還元して拡散性色素を放出させる方法が提案されている。また、欧州特許公開220746号、公開技報87-6199(第12巻22号)には、同様の機構で拡散性色素を放出する化合物として、N-X結合(Xは酸素原子、窒素原子または硫黄原子を要す)の還元的な開裂によつて拡散性色素を放出する化合物を用いる熱現像カラー感光材料が記載されている。

#### (発明が解決しようとする課題)

上記のような熱現像カラー感光材料においては、感材膜中に、色素供与性化合物が含有されている。この色素供与性化合物は、現像処理時の高pH条件下において反応し、その際画像形成に必要な色

素を生成する。ところが、この色素生成反応が、感光材料の生保存中に起きると、結果として、画像の白地部分のステインが上昇し、ディスクリミネーションの悪化をもたらす。保存中のステインの上昇は特に塩基性金属塩化合物が膜中に共存するような場合に起こりやすいことが認められたがその主原因としては、保存中の膜のpHが上昇するためであると考えられる。

又、上記のような色素生成反応の他、膜のpHが上昇すると、膜中の有機物が空気酸化されてステインを生じたりするなど様々な問題が起こることがわかった。

#### (発明の目的)

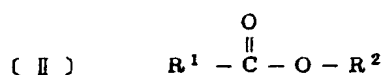
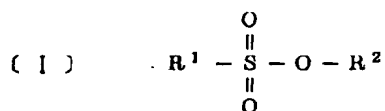
本発明の目的は、生保存性に優れた熱現像カラー感光材料、すなわち、製造直後および経時保存後のいずれにおいても画像濃度が高く、ステインの低いカラー画像を得ることができる熱現像カラー感光材料を提供することにある。

#### (課題を解決するための手段)

本発明の目的は、支持体上に少なくとも感光性

ハロゲン化銀、バインダー、ハロゲン化銀が銀に還元される反応に対応もしくは逆対応して拡散性の色素を放出あるいは形成する色素供与性化合物、ならびに水に難溶な塩基性金属塩化合物を有する熱現像カラー感光材料において、さらに以下の一般式〔Ⅰ〕、〔Ⅱ〕で表される化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする熱現像カラー感光材料によつて達成された。

一般式



ここで $R^1$ 、 $R^2$ は下記一般式〔Ⅲ〕又は〔Ⅳ〕で表される基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ に含有される炭素原子数の和は10以上である。

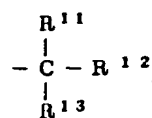
本発明における一般式〔Ⅰ〕、〔Ⅱ〕の化合物はそれぞれスルホン酸エステル、カルボン酸エステルとして公知の化合物である。当該分野においては、スルホン酸エステル又はカルボン酸エステルについて、水に不溶な化合物をオイルプロテクト中に乳化分散する際の高沸点有機溶媒としての使用例が、特開昭57-178432号など、数多く知られているが、このような場合のエステル化合物としては、その目的からして加水分解されにくい化合物が選択されて使用される。

本発明においては、一般式〔Ⅰ〕、〔Ⅱ〕の化合物を酸プレカーサーとして使用する。

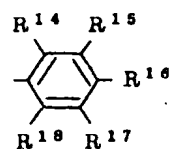
本発明における酸プレカーサーとは、熱もしくは加水分解により、酸を放出する化合物を表す。

スルホン酸エステル類やカルボン酸エステル類を酸プレカーサーとして用いる技術については公知であり、現像停止剤として用いる例として特開昭61-57333号、処理時のディスクリミネーション向上剤として用いる例として特開昭63-17446号などの例が知られている。

〔Ⅲ〕



〔Ⅳ〕



一般式〔Ⅲ〕、〔Ⅳ〕の $R^{11} \sim R^{18}$ の置換基としては、水素原子、ハロゲン原子をはじめとするいかなる置換基も用いることができる。但し、 $R^1$ および $R^2$ は一般式〔Ⅲ〕で表される置換基の脂肪族 Taft 定数( $\sigma^*$ 値)、一般式〔Ⅳ〕の $R^{14}$ および $R^{18}$ の Taft 定数( $\sigma^-$ 値)、 $R^{15}$ および $R^{17}$ の Hammet 定数( $\sigma_m$ 値)、 $R^{16}$ の Hammet 定数( $\sigma_p$ 値)の総和が0以上になるように選ばれる。

$R^{11} \sim R^{13}$ のうち、 $R^{11}$ と $R^{12}$ は互いに結合して環を形成してもよい。

$R^{14} \sim R^{18}$ のうち、隣接するものは互いに結合して芳香環を形成してもよいが、環形成部位については、上記置換基定数の計算より除外する。

一般式〔Ⅰ〕、〔Ⅱ〕の化合物を本発明における目的に適した酸プレカーサーとして用いるためには、保存時のアルカリ加水分解速度が適当なものでなければならない。発明者らはこの点について詳細に検討した結果、一般式〔Ⅰ〕、〔Ⅱ〕の化合物が満たすべき条件は、その置換基の電子的パラメーターとして知られる、脂肪族および芳香族オルト位に用いられる置換基定数である Taft 定数、ならびに芳香族 m、p 位に用いられる置換基定数である Hammet 定数の総和が0以上、特に0~3であることを見出した。

ここで該置換基定数に関しては、「理論有機化学解説」(井本著、東京化学同人、1976)第19、20章や、「薬物の構造活性相関」(化学の領域増刊、122号、南江堂1979)第2章などに詳細に述べられており、特にエステルの加水分解反応については、現在までに詳細に研究されてきた実績がある。一般的に、該置換基定数には加酸性則が成立し、電子吸引性基ほどその値が大きく、加水分解反応を促進する働きがある。本

発明の系のように徐々に膜中において分解して酸を放出するようなエステルとしては、その置換基定数の総和が0以上3以下のものが好ましいことがわかった。

$R^{11} \sim R^{18}$  の例としては、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、複素環残基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルもしくはアリールチオ基、置換もしくは無置換のカルバモイル基、アルキルもしくはアリールカルボニル基、アルキルもしくはアリールオキシカルボニル基、アルキルもしくはアリールカルボニルオキシ基、アルキル基もしくはアリール基で置換された二置換アミノ基、置換もしくは無置換のスルファモイル基等が挙げられる。

該酸プレカーサーとして、一般式〔Ⅰ〕、〔Ⅱ〕の化合物を用いる場合、化合物を一種類単独で用いることも可能であるし、二種以上併用することも同様に可能である。又、感材膜への添加方法と

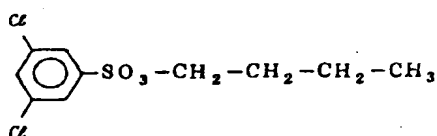
しては、まず当該分野では公知の乳化分散法を用いることが可能である。この際、該酸プレカーサーを、他の疎水性添加剤と共に乳化して添加することも可能であるし、単独で乳化して添加してもよい。さらに別の添加法として、特開昭57-74830号などにおいて公知の微粒子分散法を用いることも可能である。又、添加層としては、感光性層、保護層、中間層のいずれも可能であり、上記各層のうちから一層のみに添加してもよいし、又、二層以上に分割して添加することも可能である。

該酸プレカーサーの使用量は広い範囲をもつが、併用する塩基性金属塩化合物1モルに対し、0.001モル～1モル、好ましくは0.003モル～0.2モルが適当である。

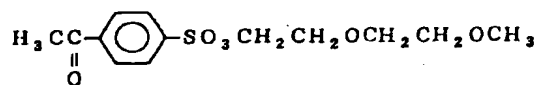
以下に一般式〔Ⅰ〕、〔Ⅱ〕の化合物の具体例を挙げるが、本発明に用いる酸プレカーサーはこれらに限定されるわけではない。

#### 一般式〔Ⅰ〕の例

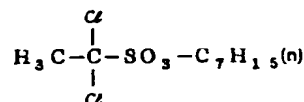
AP-1



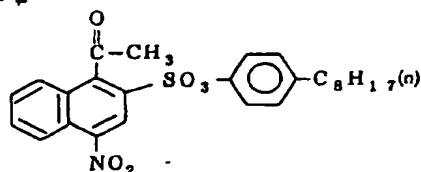
AP-2



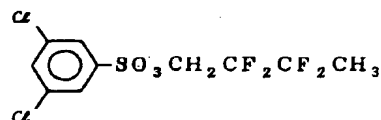
AP-3



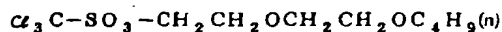
AP-4



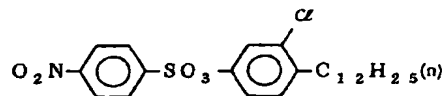
AP-5



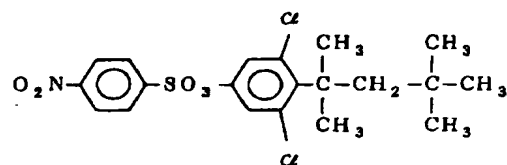
AP-6



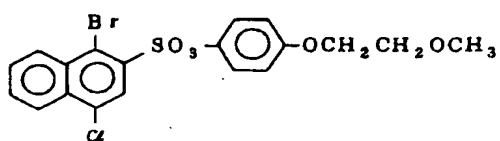
AP-7



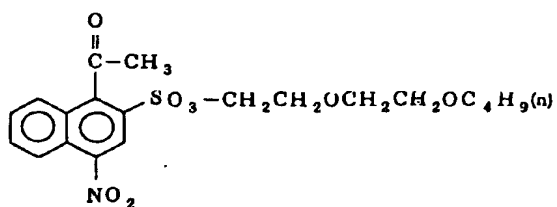
AP-8



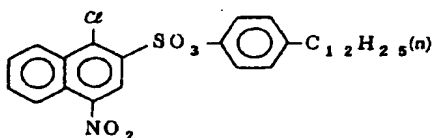
AP-9



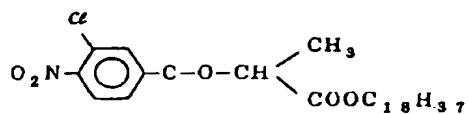
AP-10



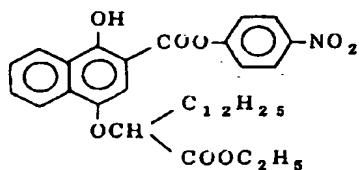
AP-11



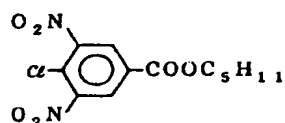
AP-13



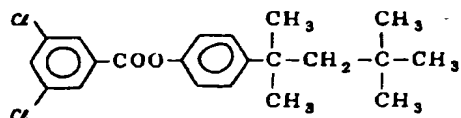
AP-14



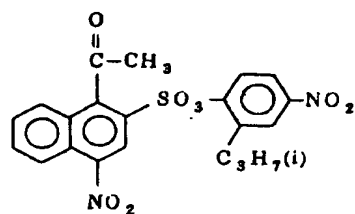
AP-17



AP-18

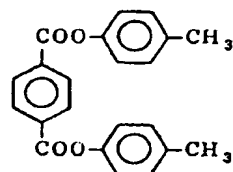


AP-12

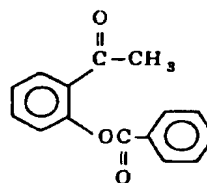


一般式(Ⅲ)の例

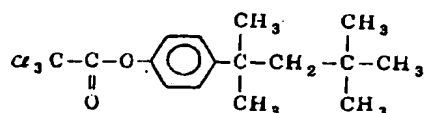
AP-13



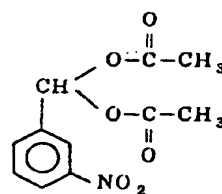
AP-14



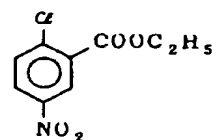
AP-19



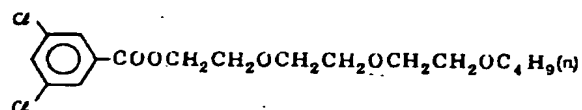
AP-20



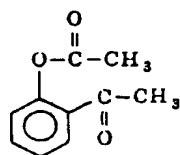
AP-21



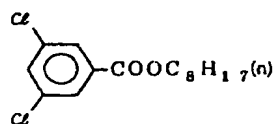
AP-22



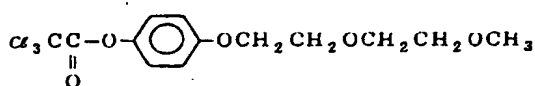
AP-23



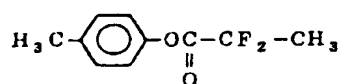
AP-24



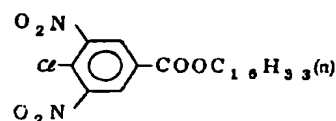
AP-25



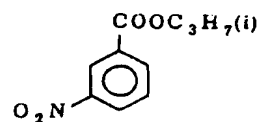
AP-26



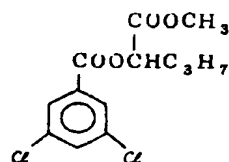
AP-27



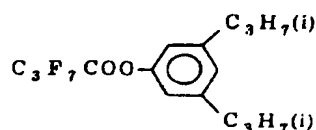
AP-28



AP-29



AP-30



本発明で用いる難溶性の塩基性金属塩化合物とは、水に対する溶解度（水/00g中に溶解する物質のグラム数）が25℃で0.5以下の塩基性金属塩を指す。このような金属塩としては、炭酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、アルミン酸塩、水酸化物、酸化物、およびこれらの化合物の複塩が挙げられる。

上記塩基性金属塩化合物は、特開昭62-129848号、米国特許4,740,445号等において公知の、画像形成反応に使用する塩基発生剤や、特開昭61-20943号に示す、画像のディスクリミネーション向上のための顔料などとして用いられる。

以下に上記塩基性金属塩化合物の具体例を挙げる。

炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸ストロンチウム、炭酸マグネシウムカルシウム（ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ）、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化コバルト、水酸化亜鉛、水酸化アルミニウム、水酸化マグネ

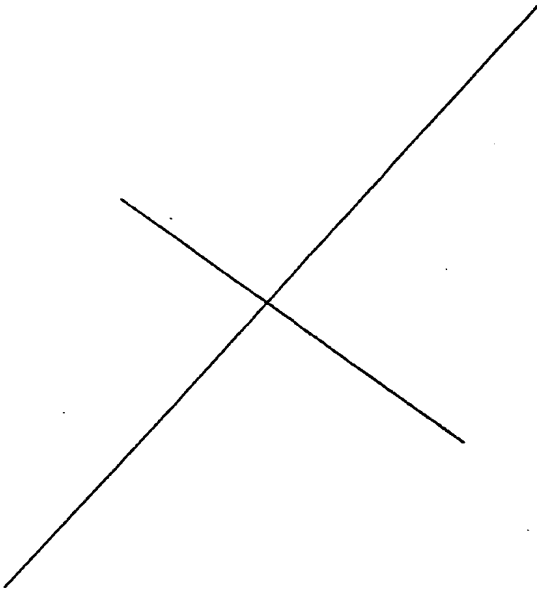
シウム、水酸化カルシウム、水酸化アンチモン、水酸化スズ、水酸化鉄、水酸化ビスマス、水酸化マンガン、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、ホウ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、アルミン酸亜鉛、アルミン酸カルシウム、塩基性炭酸亜鉛

（ $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）、塩基性炭酸マグネシウム（ $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）、塩基性炭酸ニッケル（ $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2$ ）、塩基性炭酸ビスマス（ $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）、塩基性炭酸コバルト（ $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$ ）、酸化アルミニウムマグネシウム

水に難溶な塩基性金属塩化合物の使用量は広い範囲をもつが、好ましくは塗布膜を重量に換算して50wt%以下であり、さらに好ましくは0.01~40wt%の範囲である。

水に難溶な塩基性金属化合物は特開昭56-174830号、同53-102733号などに記載の方法で調製された微粒子分散物として含有させるのが望ましく、その平均粒子サイズは50ミ

クロン以下、特にナミクロン以下が好ましい。該金属化合物は現像薬の塗布層以外のどの層でもよく、感光材料の感光層、中間層、保護層などのどの層に添加してもよく、2層以上に分割して添加してもよい。



どがある。各感光層は通常型のカラー感光材料で知られている種々の配列順序を採ることができる。また、これらの各感光層は必要に応じて2層以上に分割してもよい。

熱現像感光材料には、保護層、下塗り層、中間層、黄色フィルター層、アンチハレーション層、バック層などの種々の補助層を設けることができる。

本発明に使用し得るハロゲン化銀は、塩化銀、臭化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、塩沃臭化銀のいずれでもよい。

本発明で使用するハロゲン化銀乳剤は、表面潜像型乳剤であっても、内部潜像型乳剤であってもよい。内部潜像型乳剤は造核剤や光カプラセとを組合わせて直接反転乳剤として使用される。また、粒子内部と粒子表面が異なる相を持ったいわゆるコアシェル乳剤であってもよい。ハロゲン化銀乳剤は単分散でも多分散でもよく、単分散乳剤を混合して用いてもよい。粒子サイズは0.1~2 $\mu$ 、特に0.2~1.5 $\mu$ が好ましい。ハロゲン化銀

本発明の熱現像感光材料は、基本的には支持体上に感光性ハロゲン化銀、バインダー、水に難溶な塩基性金属塩化合物および色素供与性化合物を有するものであり、さらに必要に応じて有機金属塩酸化剤、還元剤（後述するように色素供与性化合物が兼ねる場合がある）などを含有させることができる。これらの成分は同一の層に添加することが多いが、反応可能な状態であれば別層に分割して添加することもできる。例えば着色している色素供与性化合物はハロゲン化銀乳剤の下層に存在させると感度の低下を防げる。還元剤は熱現像感光材料に内蔵するのが好ましいが、例えば後述する色素固定材料から拡散させるなどの方法で、外部から供給するようにしてもよい。

イエロー、マゼンタ、シアンの3原色を用いて色度図内の広範囲の色を得るためには、少なくとも3層のそれぞれ異なるスペクトル領域に感光性を持つハロゲン化銀乳剤層を組み合わせる。例えば青感層、緑感層、赤感層の3層の組み合わせ、緑感層、赤感層、赤外感光層の組み合わせな

粒子の晶癖は立方体、8面体、14面体、高アスペクト比の平板状その他のいずれでもよい。

具体的には、米国特許第4,500,626号第50欄、同第4,628,021号、リサーチ・デベロッパー誌(以下RDと略記する)17029(1978年)、特開昭62-253159号等に記載されているハロゲン化銀乳剤のいずれもが使用できる。

ハロゲン化銀乳剤は未後熟のまま使用してもよいが通常は化学増感して使用する。通常型感光材料用乳剤で公知の硫酸増感法、還元増感法、貴金属増感法などを単独または組合わせて用いることができる。これらの化学増感を含窒素複素環化合物の存在下で行うこともできる(特開昭62-253159号)。

本発明において使用される感光性ハロゲン化銀の塗布量は、銀換算10gないし10g/m<sup>2</sup>の範囲である。

本発明においては、感光性ハロゲン化銀と共に、有機金属塩を酸化剤として併用することもできる。

このような有機金属塩の中、有機銀塩は、特に好ましく用いられる。

上記の有機銀塩酸化剤を形成するのに使用し得る有機化合物としては、米国特許第4,500,626号第52～53欄等に記載のベンゾトリアゾール類、脂肪酸その他の化合物がある。また特開昭60-113235号記載のフェニルプロピオール酸銀などのアルキニル基を有するカルボン酸の銀塩や、特開昭61-249044号記載のアセチレン銀も有用である。有機銀塩は2種以上を併用してもよい。

以上の有機銀塩は、感光性ハロゲン化銀1モルあたり、0.01ないし10モル、好ましくは0.01ないし1モルを併用することができる。感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の塗布量合計は銀換算で50 $\mu$ gないし10g/m<sup>2</sup>が適当である。

本発明においては種々のカブリ防止剤または写真安定剤を使用することができる。その例としては、RD17643(1978年)24～25頁に記載のアゾール類やアザインデン類、特開昭59

-168442号記載の窒素を含むカルボン酸類およびリン酸類、あるいは特開昭59-111636号記載のメルカプト化合物およびその金属塩、特開昭62-87957に記載されているアセチレン化合物類などが用いられる。

本発明に用いられるハロゲン化銀は、ノチン色素類その他によって分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、ノロシアニン色素、複合シアニン色素、複合ノロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が含まれる。

具体的には、米国特許第4,617,257号、特開昭59-180550号、同60-140335号、RD17029(1978年)12～13頁等に記載の増感色素が挙げられる。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合わせを用いてもよく、増感色素の組合わせは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、強色増感を示す化合物を乳剤中に含んでもよい(例えば米国特許第3,615,641号、特開昭63-23145号等に記載のもの)。

これらの増感色素を乳剤中に添加する時期は化学熟成時もしくはその前後でもよいし、米国特許第4,183,756号、同4,225,666号に従ってハロゲン化銀粒子の核形成前後でもよい。添加量は一般にハロゲン化銀1モル当たり10<sup>-4</sup>ないし10<sup>-2</sup>モル程度である。

感光材料や色素固定材料の構成層のバインダーには親水性のものが好ましく用いられる。その例としては特開昭62-253159号の(26)頁～(28)頁に記載されたものが挙げられる。具体的には、透明か半透明の親水性バインダーが好ましく、例えばゼラチン、ゼラチン誘導体等のタンパク質またはセルロース誘導体、デンプン、アラビアゴム、デキストラン、プルラン等の多糖類の

ような天然化合物と、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド重合体、その他の合成高分子化合物が挙げられる。また、特開昭62-245260号等に記載の高吸水性ポリマー、すなわち-COOMまたは-SO<sub>3</sub>M(Mは水素原子またはアルカリ金属)を有するビニルモノマーの単独重合体またはこのビニルモノマー同士もしくは他のビニルモノマーとの共重合体(例えばノタクリル酸ナトリウム、ノタクリル酸アンモニウム、住友化学(株)製のスミカゲルSH-5H)も使用される。これらのバインダーは2種以上組み合わせて用いることもできる。

微量の水を供給して熱現像を行うシステムを採用する場合、上記の高吸水性ポリマーを用いることにより、水の吸収を迅速に行うことが可能となる。また、高吸水性ポリマーを色素固定層やその保護層に使用すると、転写後に色素が色素固定材料から他のものに再転写するのを防止することができる。

本発明において、バインダーの塗布量は1 $\mu$ 当

たり20g以下が好ましく、特に10g以下、更には7g以下にするのが適当である。

感光材料または色素固定材料の構成層(バック層を含む)には、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のヒビ割れ防止、圧力増減感防止等の膜物性改良の目的で種々のポリマーラテックスを含有させることができる。具体的には、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号等に記載のポリマーラテックスのいずれも使用できる。特に、ガラス転移点の低い(40℃以下)ポリマーラテックスを媒染層に用いると媒染層のヒビ割れを防止することができ、またガラス転移点が高いポリマーラテックスをバック層に用いるとカール防止効果が得られる。

本発明に用いる還元剤としては、熱現像感光材料の分野で知られているものを用いることができる。また、後述する還元性を有する色素供与性化合物も含まれる(この場合、その他の還元剤を併用することもできる)。また、それ自身は還元性を持たないが現像過程で求核試薬や熱の作用によ

り還元性を発現する還元剤ブレイカーも用いることができる。

本発明に用いられる還元剤の例としては、米国特許第4,500,626号の第49~50欄、同第4,483,914号の第30~31欄、同第4,330,617号、同第4,590,152号、特開昭60-140335号の第(17)~(18)頁、同57-40245号、同56-138736号、同59-178458号、同59-53831号、同59-182449号、同59-182450号、同60-119555号、同60-128436号から同60-128439号まで、同60-198540号、同60-181742号、同61-259253号、同62-244044号、同62-131253号から同62-131256号まで、欧州特許第220,746A2号の第78~96頁等に記載の還元剤や還元剤ブレイカーがある。

米国特許第3,039,869号に開示されているもののような種々の還元剤の組合せも用いるこ

とができる。

耐拡散性の還元剤を使用する場合には、耐拡散性還元剤と現像可能なハロゲン化銀との間の電子移動を促進するために、必要に応じて電子伝達剤および/または電子伝達剤ブレイカーを組合せて用いることができる。

電子伝達剤またはそのブレイカーは、前記した還元剤またはそのブレイカーの中から選ぶことができる。電子伝達剤またはそのブレイカーはその移動性が耐拡散性の還元剤(電子供与体)より大きいことが望ましい。特に有用な電子伝達剤は1フェニル-3-ピラゾリドン類またはアミノフェノール類である。

電子伝達剤と組合せて用いる耐拡散性の還元剤(電子供与体)としては、前記した還元剤の中で感光材料の層中で実質的に移動しないものであればよく、好ましくはハイドロキノン類、スルホンアミドフェノール類、スルホンアミドナフトール類、特開昭53-110827号に電子供与体として記載されている化合物および後述する耐拡散性で

還元性を有する色素供与性化合物等が挙げられる。

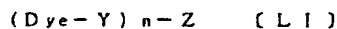
本発明に於いては還元剤の添加量は銀1モルに対して0.001~20モル、特に好ましくは0.01~10モルである。

本発明においては、高温状態で銀イオンが銀に還元される際、この反応に対応して、あるいは逆対応して可動性色素を生成するか、あるいは放出する化合物、すなわち色素供与性化合物を含有する。

本発明で使用する色素供与性化合物の例としてはまず、酸化カップリング反応によって色素を形成する化合物(カプラー)を挙げることができる。このカプラーは4当量カプラーでも、2当量カプラーでもよい。また、耐拡散性基を脱離基に持ち、酸化カップリング反応により拡散性色素を形成する2当量カプラーも好ましい。この耐拡散性基はポリマー鎖をなしていてもよい。カラー現像薬およびカプラーの具体例はジェームズ著「ザセオリーオブザフォトグラフィックプロセス」第4版(T.H. James "The Theory of the Photo

graphic Process") 291~334頁、および354~361頁、特開昭58-123533号、同58-149046号、同58-149047号、同59-111148号、同59-124399号、同59-174835号、同59-231539号、同59-231540号、同60-2950号、同60-2951号、同60-14242号、同60-23474号、同60-66249号等に詳しく記載されている。

また、別の色素供与性化合物の例として、画像状に拡散性色素を放出乃至拡散する機能を持つ化合物を挙げることができる。この型の化合物は次の一般式〔L I〕で表わすことができる。



Dyeは色素基、一時的に短波化された色素基または色素前駆体基を表わし、Yは単なる結合または連結基を表わし、Zは画像状に潜像を有する感光性銀塩に対応または逆対応して(Dye-Y)n-Zで表わされる化合物の拡散性に差を生じさせるか、または、Dyeを放出し、放出

されたDyeと(Dye-Y)n-Zとの間に拡散性において差を生じさせるような性質を有する基を表わし、nは1または2を表わし、nが2の時、2つのDye-Yは同一でも異なってもよい。

一般式〔L I〕で表わされる色素供与性化合物の具体例としては下記の①~⑤の化合物を挙げることができる。なお、下記の①~⑤はハロゲン化銀の現像に逆対応して拡散性の色素像(ポジ色素像)を形成するものであり、④と⑤はハロゲン化銀の現像に対応して拡散性の色素像(ネガ色素像)を形成するものである。

①米国特許第3,134,764号、同第3,362,819号、同第3,597,200号、同第3,544,545号、同第3,482,972号等に記載されている、ハイドロキノン系現像薬と色素成分を連結した色素現像薬。この色素現像薬はアルカリ性の環境下で拡散性であるが、ハロゲン化銀と反応すると非拡散性になるものである。

②米国特許第4,503,137号等に記されている通り、アルカリ性の環境下で拡散性色素を放

出するがハロゲン化銀と反応するとその能力を失う非拡散性の化合物も使用できる。その例としては、米国特許第3,980,479号等に記載された分子内求核置換反応により拡散性色素を放出する化合物、米国特許第4,199,354号等に記載されたイソオキサゾロン環の分子内巻き換え反応により拡散性色素を放出する化合物が挙げられる。

③米国特許第4,559,290号、欧州特許第220,746A2号、米国特許第4,783,396号、公開技報87-6199等に記載されている通り、現像によって酸化されずに残った還元剤と反応して拡散性色素を放出する非拡散性の化合物も使用できる。

その例としては、米国特許第4,139,389号、同第4,139,379号、特開昭59-185333号、同57-84453号等に記載されている還元された後に分子内の求核置換反応により拡散性の色素を放出する化合物、米国特許第4,232,107号、特開昭59-101649号、

同61-88257号、RD24025(1984年)等に記載された還元された後に分子内の電子移動反応により拡散性の色素を放出する化合物、西独特許第3,008,580A号、特開昭56-142530号、米国特許第4,343,893号、同第4,619,884号等に記載されている還元後に一重結合が開裂して拡散性の色素を放出する化合物、米国特許第4,450,223号等に記載されている電子受容後に拡散性色素を放出するニトロ化合物、米国特許第4,609,610号等に記載されている電子受容後に拡散性色素を放出する化合物などが挙げられる。

また、より好ましいものとして、欧州特許第220,746A2号、公開技報87-6199、米国特許第4,783,396号、特開昭63-201653号、同63-201654号等に記載された一分子内にN-X結合(Xは酸素、硫黄または窒素原子を表す)と電子吸引性基を有する化合物、特開昭62-106885号に記載された一分子内にSO<sub>2</sub>-X(Xは上記と同義)と電子吸引性

基を有する化合物、特開昭63-271344号に記載された一分子内に $\text{P-O-X}$ 結合( $\text{X}$ は上記と同義)と電子吸引性基を有する化合物、特開昭63-271341号に記載された一分子内に $\text{C-X'}$ 結合( $\text{X'}$ は $\text{X}$ と同義または $-\text{SO}_2-$ を表す)と電子吸引性基を有する化合物が挙げられる。また、特開昭62-319989号、同62-320771号に記載されている電子受容性基と共役する $\pi$ 結合により還元後に一重結合が開裂し拡散性色素を放出する化合物も利用できる。

この中でも特に一分子内に $\text{N-X}$ 結合と電子吸引性基を有する化合物が好ましい。その具体例は欧州特許第220,746A2または米国特許第4,783,396号に記載された化合物(1)~(3)、(7)~(10)、(12)、(13)、(15)、(23)~(26)、(31)、(32)、(35)、(36)、(40)、(41)、(44)、(53)~(59)、(64)、(70)、公開技報87-6199の化合物(11)~(23)などである。

④拡散性色素を脱離基に持つカプラーであって還元剤の酸化体との反応により拡散性色素を放出

する化合物(DDRカプラー)。具体的には、英国特許第1,330,524号、特公昭48-39,165号、米国特許第3,443,940号、同第4,474,867号、同第4,483,914号等に記載されたものがある。

⑤ハロゲン化銀または有機銀塩に対して還元性であり、相手を還元すると拡散性の色素を放出する化合物(DRR化合物)。この化合物は他の還元剤を用いなくてもよいので、還元剤の酸化分解物による画像の汚染という問題がなく好ましい。その代表例は、米国特許第3,928,312号、同第4,053,312号、同第4,055,428号、同第4,336,322号、特開昭59-65839号、同59-69839号、同53-3819号、同51-104,343号、RD17465号、米国特許第3,725,062号、同第3,728,113号、同第3,443,939号、特開昭58-116,537号、同57-179840号、米国特許第4,500,626号等に記載されている。DDR化合物の具体例としては前述の

米国特許第4,500,626号の第22欄~第44欄に記載の化合物を挙げることができるが、なかでも前記米国特許に記載の化合物(1)~(3)、(10)~(13)、(16)~(19)、(28)~(30)、(33)~(35)、(38)~(40)、(42)~(64)が好ましい。また米国特許第4,639,408号第37~39欄に記載の化合物も有用である。

その他、上記に述べたカプラーや一般式[LI]以外の色素供与性化合物として、有機銀塩と色素を結合した色素銀化合物(リサーチ・ディスクロージャー誌1978年5月号、54~58頁等)、熱現像銀色素漂白法に用いられるアゾ色素(米国特許第4,235,957号、リサーチ・ディスクロージャー誌、1976年4月号、30~32頁等)、ロイコ色素(米国特許第3,985,565号、同4,022,617号等)なども使用できる。

色素供与性化合物、耐拡散性還元剤などの疎水性添加剤は米国特許第2,322,027号記載の方法などの公知の方法により感光材料の層中に導入することができる。この場合には、特開昭59-83154号、同59-178451号、同59-178452号、同59-178453号、同59-178454号、同59-178455号、同59-178457号などに記載のような高沸点有機溶媒を、必要に応じて沸点50℃~160℃の低沸点有機溶媒と併用して、用いることができる。

高沸点有機溶媒の量は用いられる色素供与性化合物1gに対して10g以下、好ましくは5g以下である。また、バインダー1gに対して1cc以下、更には0.5cc以下、特に0.3cc以下が適当である。

特公昭51-39853号、特開昭51-59943号に記載されている混合物による分散法も使用できる。

水に実質的に不溶な化合物の場合には、前記方

法以外にバインダー中に微粒子にして分散含有させることができる。

疎水性化合物を親水性コロイドに分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば特開昭59-157636号の第(37)~(38)頁に界面活性剤として挙げたものを使うことができる。

本発明においては感光材料に現像の活性化と同時に画像の安定化を図る化合物を用いることができる。好ましく用いられる具体的化合物については米国特許第4,500,626号の第51~52欄に記載されている。

色素の拡散転写により画像を形成するシステムにおいては感光材料と共に色素固定材料が用いられる。色素固定材料は感光材料とは別々の支持体上に別個に塗設される形態であっても、感光材料と同一の支持体上に塗設される形態であってもよい。感光材料と色素固定材料相互の関係、支持体との関係、白色反射層との関係は米国特許第4,500,626号の第57欄に記載の関係が本願

にも適用できる。

本発明に好ましく用いられる色素固定材料は媒染剤とバインダーを含む層を少なくとも1層有する。媒染剤は写真分野で公知のものを用いることができ、その具体例としては米国特許第4,500,626号第58~59欄や特開昭61-88256号第(32)~(41)頁に記載の媒染剤、特開昭62-244043号、同62-244036号等に記載のものを挙げることができる。また、米国特許第4,463,079号に記載されているような色素受容性の高分子化合物を用いてもよい。

色素固定材料には必要に応じて保護層、剝離層、カール防止層などの補助層を設けることができる。特に保護層を設けるのは有用である。

感光材料および色素固定材料の構成層には、可塑剤、スベリ剤、あるいは感光材料と色素固定材料の剝離性改良剤として高沸点有機溶媒を用いることができる。具体的には特開昭62-253159号の(25)頁、同62-245253号などに記載されたものがある。

更に、上記の目的のために、各種のシリコンオイル(ジノチルシリコンオイルからジノチルシロキサンに各種の有機基を導入した変性シリコンオイルまでの総てのシリコンオイル)を使用できる。その例としては、信越シリコン(株)発行の「変性シリコンオイル」技術資料P6-18Bに記載の各種変性シリコンオイル、特にカルボキシ変性シリコン(商品名X-22-3710)などが有効である。

また特開昭62-215953号、同63-46449号に記載のシリコンオイルも有効である。

感光材料や色素固定材料には退色防止剤を用いてもよい。退色防止剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、あるいはある種の金属錯体がある。

酸化防止剤としては、例えばクロマン系化合物、クマラン系化合物、フェノール系化合物(例えばヒンダードフェノール類)、ハイドロキノン誘導体、ヒンダードアミン誘導体、スピロインゲン系

化合物がある。また、特開昭61-159644号記載の化合物も有効である。

紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物(米国特許第3,533,794号など)、4-チアゾリドン系化合物(米国特許第3,352,681号など)、ベンゾフェノン系化合物(特開昭46-2784号など)、その他特開昭54-48535号、同62-136641号、同61-88256号等に記載の化合物がある。また、特開昭62-260152号記載の紫外線吸収性ポリマーも有効である。

金属錯体としては、米国特許第4,241,155号、同第4,245,018号第3~36欄、同第4,254,195号第3~8欄、特開昭62-174741号、同61-88256号(27)~(29)頁、同63-199248号、特開昭62-234103号、同62-230595号等に記載されている化合物がある。

有用な退色防止剤の例は特開昭62-215272号(125)~(137)頁に記載されている。

色素固定材料に転写された色素の退色を防止するための退色防止剤は予め色素固定材料に含有させておいてもよいし、感光材料などの外部から色素固定材料に供給するようにしてもよい。

上記の酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属錯体はこれら同士を組み合わせて使用してもよい。

感光材料や色素固定材料には蛍光増白剤を用いてもよい。特に色素固定材料に蛍光増白剤を内蔵させるか、感光材料などの外部から供給させるのが好ましい。その例としては、K.Veenkataraan 編「The Chemistry of Synthetic Dyes」第V巻第8章、特開昭61-143752号などに記載されている化合物を挙げることができる。より具体的には、スチルベン系化合物、クマリン系化合物、ビフェニル系化合物、ベンゾオキサゾリル系化合物、ナフタリイミド系化合物、ピラゾリン系化合物、カルボスチル系化合物などが挙げられる。

蛍光増白剤は退色防止剤と組み合わせて用いることができる。

感光材料や色素固定材料の構成層に用いる硬膜

剤としては、米国特許第4,678,739号第41欄、特開昭59-116655号、同62-245261号、同61-18942号等に記載の硬膜剤が挙げられる。より具体的には、アルデヒド系硬膜剤(ホルムアルデヒドなど)、アジリジン系硬膜剤、エポキシ系硬膜剤

( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  など)  
ビニルスルホン系硬膜剤( $\text{N},\text{N}'$ -エチレン-ビス(ビニルスルホニルアセタミド)エタンなど)、 $\text{N}$ -ノチロール系硬膜剤(ジノチロール尿素など)、あるいは高分子硬膜剤(特開昭62-234157号などに記載の化合物)が挙げられる。

感光材料や色素固定材料の構成層には、塗布助剤、剥離性改良、スベリ性改良、帯電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の具体例は特開昭62-173463号、同62-183457号等に記載されている。

感光材料や色素固定材料の構成層には、スベリ性改良、帯電防止、剥離性改良等の目的で有機フ

ルオロ化合物を含ませてもよい。有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭57-9053号第8~17欄、特開昭61-20944号、同62-135826号等に記載されているフッ素系界面活性剤、またはフッ素油などのオイル状フッ素系化合物もしくは四フッ化エチレン樹脂などの固体状フッ素化合物樹脂などの疎水性フッ素化合物が挙げられる。

感光材料や色素固定材料にはマット剤を用いることができる。マット剤としては二酸化ケイ素、ポリオレフィンまたはポリノタクリレートなどの特開昭61-88256号(29)頁記載の化合物の他に、ベンゾグアナミン樹脂ビーズ、ポリカーボネート樹脂ビーズ、AS樹脂ビーズなどの特開昭62-110064号、同62-110065号記載の化合物がある。

その他、感光材料および色素固定材料の構成層には、熱溶剤、消泡剤、防菌防バイ剤、コロイダルシリカ等を含ませてもよい。これらの添加剤の具体例は特開昭61-88256号第(26)~(3

2)頁に記載されている。

本発明において感光材料及び/又は色素固定材料には画像形成促進剤を用いることができる。画像形成促進剤には銀塩酸化剤と還元剤との酸化還元反応の促進、色素供与性物質からの色素の生成または色素の分解あるいは拡散性色素の放出等の反応の促進および、感光材料層から色素固定層への色素の移動の促進等の機能があり、物理化学的な機能からは塩基または塩基ブレイカー、求核性化合物、高沸点有機溶媒(オイル)、熱溶剤、界面活性剤、銀または銀イオンと相互作用を持つ化合物等に分類される。ただし、これらの物質群は一般に複合機能を有しており、上記の促進効果のいくつかを合せ持つのが常である。これらの詳細については米国特許4,678,739号第38~40欄に記載されている。

塩基ブレイカーとしては、熱により脱炭酸する有機酸と塩基の塩、分子内求核置換反応、ロッセン転位またはベックマン転位によりアミン類を放出する化合物などがある。その具体例は米国特

許4,511,493号、特開昭62-65038号等に記載されている。

少量の水の存在下に熱現像と色素の転写を同時に行うシステムにおいては、塩基及び／又は塩基ブレイカーは色素固定材料に含有させるのが感光材料の保存性を高める意味で好ましい。

上記の他に、本発明で用いる水に難溶性塩基性金属塩化合物を塩基ブレイカーとして使用することも可能である。この方法では欧州特許公開210,660号、米国特許第4,740,445号に記載されている難溶性金属化合物およびこの難溶性金属化合物を構成する金属イオンと錯形成反応しうる化合物（錯形成化合物という）の組合せを用いる。また、特開昭61-232451号に記載されている電解により塩基を発生する化合物なども塩基ブレイカーとして使用できる。特に前者の方法は効果的である。この難溶性金属化合物と錯形成化合物は、感光材料及色素固定材料に別々に添加するのが有利である。

本発明の感光材料及び／又は色素固定材料には、

はこれらのフィルム中へ酸化チタンなどの顔料を含有させたもの、更にポリプロピレンなどから作られるフィルム法合成紙、ポリエチレン等の合成樹脂バルブと天然バルブとから作られる流抄紙、ヤンキー紙、バライタ紙、コーティッドペーパー（特にキャストコート紙）、金属、布類、ガラス類等が用いられる。

これらは、単独で用いることもできるし、ポリエチレン等の合成高分子で片面または両面をラミネートされた支持体として用いることもできる。

この他に、特開昭62-253159号(29)~(31)頁に記載の支持体を用いることができる。

これらの支持体の表面に親水性バインダーとアルミナゾルや酸化スズのような半導性金属酸化物、カーボンブラックその他の帯電防止剤を塗布してもよい。

感光材料に画像を露光し記録する方法としては、例えばカメラなどを用いて風景や人物などを直接撮影する方法、プリンターや引伸機などを用いてリバーサルフィルムやネガフィルムを通して露光

現像時の処理温度および処理時間の変動に対し、常に一定の画像を得る目的で種々の現像停止剤を用いることができる。

ここでいう現像停止剤とは、適正現像後、速やかに塩基を中和または塩基と反応して膜中の塩基濃度を下げ現像を停止する化合物または銀および銀塩と相互作用して現像を抑制する化合物である。具体的には、加熱により酸を放出する酸ブレイカー、加熱により共存する塩基と置換反応を起す有機電子化合物、または含窒素ヘテロ環化合物、ノルカプト化合物およびその前駆体等が挙げられる。更に詳しくは特開昭62-253159号(31)~(32)頁に記載されている。

本発明の感光材料や色素固定材料の支持体としては、処理温度に耐えることのできるものが用いられる。一般的には、紙、合成高分子(フィルム)が挙げられる。具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、セルロース類(例えばトリアセチルセルロース)また

する方法、複写機の露光装置などを用いて、原画をスリットなどを通して走査露光する方法、画像情報を電気信号を経由して発光ダイオード、各種レーザーなどを発光させ露光する方法、画像情報をCRT、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネセンスディスプレイ、プラズマディスプレイなどの画像表示装置に出力し、直接または光学系を介して露光する方法などがある。

感光材料へ画像を記録する光源としては、上記のように、自然光、タングステンランプ、発光ダイオード、レーザー光源、CRT光源などの米国特許第4,500,626号第56欄記載の光源を用いることができる。

また、非線形光学材料とレーザー光等のコヒーレントな光源を組み合わせた波長変換素子を用いて画像露光することもできる。ここで非線形光学材料とは、レーザー光のような強い光電界をあたえたときに現れる分極と電界との間の非線形性を発現可能な材料であり、ニオブ酸リチウム、リン酸二水素カリウム(KDP)、沃素酸リチウム、

BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>などに代表される無機化合物や、尿素誘導体、ニトロアニリン誘導体、例えば3-ノチル-4-ニトロピリジン-N-オキシド(POM)のようなニトロピリジン-N-オキシド誘導体、特開昭61-53462号、同62-210432号に記載の化合物が好ましく用いられる。波長変換素子の形態としては、単結晶光導波路型、ファイバー型等が知られておりそのいずれもが有用である。

また、前記の画像情報は、ビデオカメラ、電子スチルカメラ等から得られる画像信号、日本テレビジョン信号規格(NTSC)に代表されるテレビ信号、原画をスキナーなど多数の画素に分割して得た画像信号、CG、CADで代表されるコンピュータを用いて作成された画像信号を利用できる。

感光材料及び/又は色素固定材料は、加熱現像もしくは色素の拡散転写のための加熱手段としての導電性の発熱体層を有する形態であってもよい。この場合の透明または不透明の発熱要素には、特

開昭61-145544号明細書等に記載のものを利用できる。なおこれらの導電層は帯電防止層としても機能する。

熱現像工程での加熱温度は、約50℃〜約250℃で現像可能であるが、特に約80℃〜約180℃が有用である。色素の拡散転写工程は熱現像と同時に進めてもよいし、熱現像工程終了後に行ってもよい。後者の場合、転写工程での加熱温度は、熱現像工程における温度から室温の範囲で転写可能であるが、特に50℃以上で熱現像工程における温度よりも約10℃低い温度までがより好ましい。

色素の移動は熱のみによっても生じるが、色素移動を促進するために溶媒を用いてもよい。

また、特開昭59-218443号、同61-238056号等に詳述されるように、少量の溶媒(特に水)の存在下で加熱して現像と転写を同時または連続して行う方法も有用である。この方式においては、加熱温度は50℃以上で溶媒の沸点以下が好ましい、例えば溶媒が水の場合は50℃

以上100℃以下が望ましい。

現像の促進および/または拡散性色素の色素固定層への移動のために用いる溶媒の例としては、水または無機のアルカリ金属塩や有機の塩基を含む塩基性の水溶液(これらの塩基としては画像形成促進剤の項で記載したものが用いられる)を挙げることができる。また、低沸点溶媒、または低沸点溶媒と水もしくは塩基性の水溶液との混合溶液なども使用することができる。また界面活性剤、カブリ防止剤、難溶性金属塩と錯形成化合物等を溶媒中に含ませてもよい。

これらの溶媒は、色素固定材料、感光材料またはその両者に付与する方法で用いることができる。その使用量は全塗布膜の最大膨潤体積に相当する溶媒の重量以下(特に全塗布膜の最大膨潤体積に相当する溶媒の重量から全塗布膜の重量を差引いた量以下)という少量でよい。

感光層または色素固定層に溶媒を付与する方法としては、例えば、特開昭61-147244号(26)頁に記載の方法がある。また、溶剤をマイ

クロカプセルに閉じ込めるなどの形で予め感光材料もしくは色素固定材料またはその両者に内蔵させて用いることもできる。

また色素移動を促進するために、常温では固体であり高温では溶解する親水性熱溶剤を感光材料または色素固定材料に内蔵させる方式も採用できる。親水性熱溶剤は感光材料、色素固定材料のいずれに内蔵させてもよく、両方に内蔵させてもよい。また内蔵させる層も乳剤層、中間層、保護層、色素固定層いずれでもよいが、色素固定層および/またはその隣接層に内蔵させるのが好ましい。

親水性熱溶剤の例としては、尿素類、ピリジン類、アミド類、スルホンアミド類、イミド類、アルニール類、オキシム類その他の複素環類がある。

また、色素移動を促進するために、高沸点有機溶剤を感光材料及び/又は色素固定材料に含有させておいてもよい。

現像および/または転写工程における加熱方法としては、加熱されたブロックやプレートに接触させたり、熱板、ホットプレッサー、熱ローラー、

ハロゲンランプヒーター、赤外および遠赤外ランプヒーターなどに接触させたり、高温の雰囲気中を通過させるなどがある。

感光材料と色素固定材料とを重ね合わせ、密着させる時の圧力条件や圧力を加える方法は特開昭61-147244号(27)頁に記載の方法が適用できる。

本発明の写真要素の処理には種々の熱現像装置のいずれもが使用できる。例えば、特開昭59-75247号、同59-177547号、同59-181353号、同60-18951号、実開昭62-25944号等に記載されている装置などが好ましく使用される。

#### <実施例ノ>

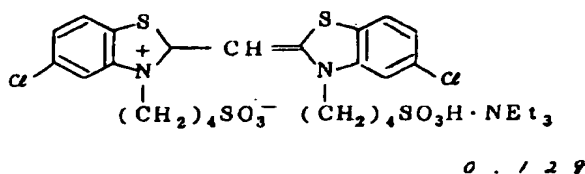
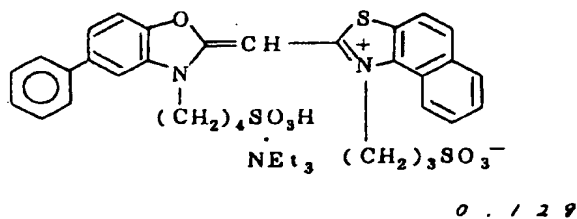
第3層の乳剤(Ⅰ)の作り方について述べる。

良く攪拌しているセラチン水溶液(水800cc中にセラチン20g、臭化カリウム3g、および $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ の0.3gを加えて55°Cに保温したもの)に下記(1)液と(2)液を同時に30分間かけて添加した。その後さらに下記(3)液と(4)液を同時に20分間かけて添加した。また(3)液の添加開始後、5分から下記の色素溶液を18分間で添加した。

水洗、脱塩後、石灰処理オセインセラチン20gを加えてpHを6.2、pAgを8.5に調節した後、チオ硫酸ナトリウムと4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン、塩化金酸を加えて最適に化学増感した。このようにして平均粒子サイズ、0.40μmの単分散14面体沃臭化銀乳剤600gを得た。

	(1) 液 水で 180cc	(2) 液 水で 180cc	(3) 液 水で 350cc	(4) 液 水で 350cc
$\text{AgNO}_3$ (g)	30g	—	70g	—
$\text{KBr}$ (g)	—	20g	—	49g
$\text{KI}$ (g)	—	1.8g	—	—

色素溶液



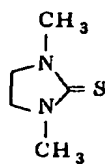
をメタノール160ccに溶かした液。

第3層の乳剤(Ⅱ)の作り方について述べる。

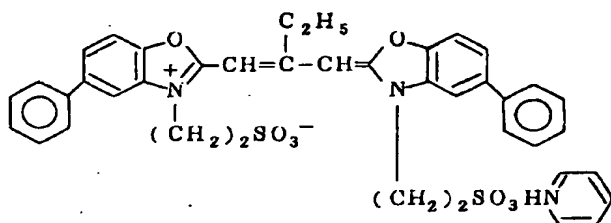
良く攪拌されている水溶液(水730ml中にセラチン20g、臭化カリウム0.30g、塩化ナトリウム6gおよび下記薬品A0.015gを加えて60.0°Cに保温したもの)に下記(Ⅰ)液と(Ⅱ)液を同時に60分にわたって等流量で添加した。(Ⅰ)液添加終了後下記増感色素のメタノール溶液(Ⅲ)液を添加した。このようにして平均粒子サイズ0.45μmの色素を吸着した単分散立方体乳剤を調製した。

水洗、脱塩後、セラチン20gを加え、pHを6.4、pAgを7.8に調節したのち、60.0°Cで化学増感を行った。この時利用した薬品は、トリエチルチオ尿素1.6gと4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン100mgで熟成時間は55分間であつた。また、この乳剤の収量は635gであつた。

(薬品A)



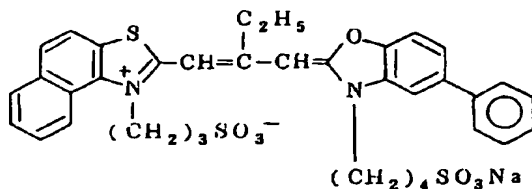
(増感色素C)



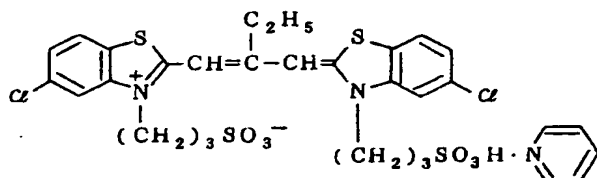
	I 液 (水を加えて 全体で400ml)	II 液 (水を加えて 全体で400ml)	III 液 (メタノールを加えて 全体で77ml)
AgNO <sub>3</sub>	100.0g	—	—
KBr	—	56.0g	—
NaCl	—	7.2g	—
色素C	—	—	0.23g

	I 液 (水を加えて全 体で430ml)	II 液 (水を加えて全 体で400ml)	III 液 (メタノールを加えて 全体で60ml)
AgNO <sub>3</sub>	100g	—	—
KBr	—	70g	—
色素(a)	—	—	40mg
色素(b)	—	—	80mg

色素(a)



色素(b)



第1層の乳剤(Ⅲ)の作り方について述べる。

良く攪拌しているゼラチン水溶液(水800ml中にゼラチン20g、臭化カリウム1g、およびOH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH 0.5gを加えて50°Cに保温したもの)に下配(Ⅰ)液と(Ⅱ)液と(Ⅲ)液を同時に30分間にわたって等流量で添加した。このようにして平均粒子サイズ0.42μmの色素を吸着させた単分散臭化銀乳剤を調製した。

水洗、脱塩後石灰処理オセインゼラチン20gを加え、pHを6.4、pAgを8.2に調節した後、60°Cに保温し、チオ硫酸ナトリウム9g、塩化金酸0.01g水溶液6ml、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン190gを加え、45分間化学増感を行った。乳剤の収量は635gであつた。

水酸化亜鉛の分散物の調製法について述べる。

平均粒子サイズが0.2μmの水酸化亜鉛12.5g、分散剤としてカルボキシメチルセルロース1g、ポリアクリル酸ソーダ0.1gを4%ゼラチン水溶液100ccに加えミルで平均粒径0.75mmのガラスビーズを用いて30分間粉碎した。ガラスビーズを分離し、水酸化亜鉛の分散物をえた。

次に活性炭の分散物の調製法について述べる

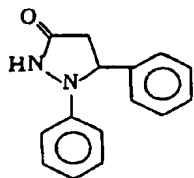
和光純薬調製活性炭粉末(試薬、特級)2.5g、分散剤として花王石鹼調製デモールN1g、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル0.25gを5%ゼラチン水溶液100ccに加え、ミルで平均粒径0.75mmのガラスビーズを用いて、120分間粉碎した。ガラスビーズを分離し、平均粒径0.5μmの活性炭の分散物を得た。

次に電子伝達剤の分散物の調製法について述べる。

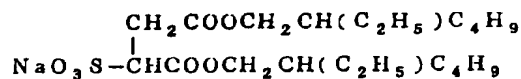
下記の電子伝達剤10g、分散剤としてポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル0.5

9、下記のアニオン性界面活性剤0.5gを5%ゼラチン水溶液に加えてミルで平均粒径0.75mmのガラスビーズを用いて60分間粉碎した。ガラスビーズを分離し、平均粒径0.3μmの電子伝達剤の分散物を得た。

電子伝達剤



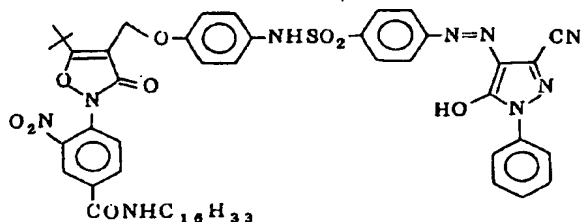
アニオン性界面活性剤



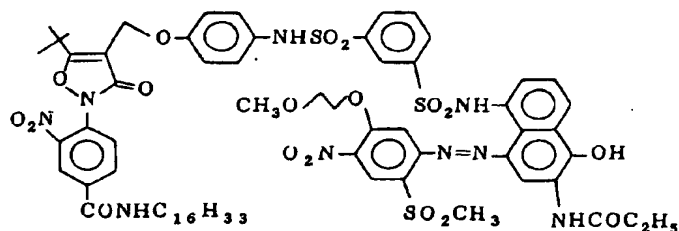
次に色素供与性化合物のゼラチン分散物の作り方について述べる。

イエロー、マゼンタ、シアンそれぞれを以下の処方のとおり、酢酸エチル50ccに加え約60℃

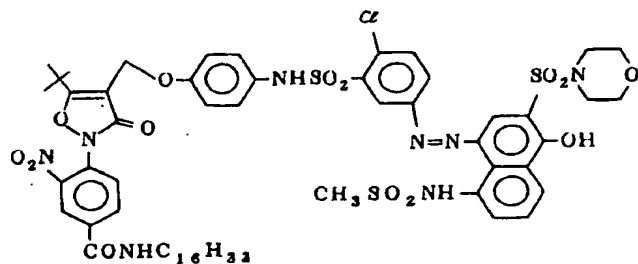
色素供与性化合物(1)



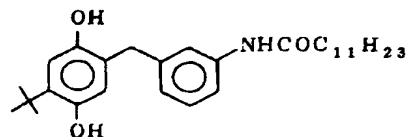
色素供与性化合物(3)



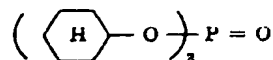
色素供与性化合物(2)



電子供与体①



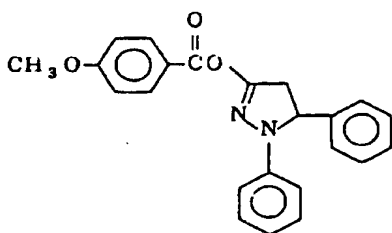
高沸点溶媒②



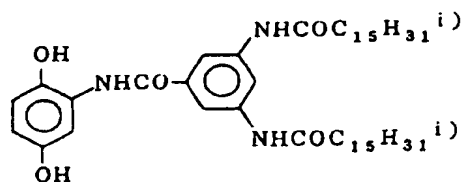
に加熱溶解させ均一な溶液とした。この溶液と石灰処理ゼラチンの10%水溶液100g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.6gおよび水50ccを撹拌混合した後、ホモジナイザーで10分間、10000rpmにて分散した。この分散液を色素供与性化合物のゼラチン分散物と言う。

	イエロー	マゼンタ	シアン
下記の色素供与性化合物	(1) 13.9	(2) 15.5g	(3) 16.6g
下記の電子供与体①	10.2g	8.6g	8.1g
下記の高沸点溶媒②	6.5g	7.8g	8.3g
下記の電子伝達剤 プレカーサー③	0.4g	0.7g	0.7g

## 電子伝達剤プレカーサー③



## 電子供与体④



以上の素材を用いて、下記表1に示す。多層構成の熱現像カラー感光材料101を作つた。

次に中間層用電子供与体④のゼラチン分散物の作り方について述べる。

下記の電子供与体④2.3.6gと上記の高沸点溶媒⑧.5gを酢酸エチル30ccに加え均一な溶液とした。この溶液と石灰処理ゼラチンの10%水溶液100g、亜硫酸水素ナトリウム0.25g、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ0.3gおよび水30ccを攪拌混合した後、ホモジナイザーで10分間10000rpmで分散した。この分散物を電子供与体④のゼラチン分散物と言う。

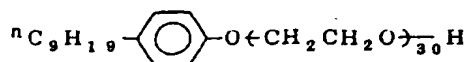
表1 感光材料101の構成

層ナンバー	層名		塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )
第6層	保護層	ゼラチン シリカ(サイズ4μ) 水酸化亜鉛 界面活性剤⑤(注1) 界面活性剤⑥(注2) 水溶性ポリマー(注3)	900 40 600 130 26 8
第5層	青感光乳剤層	感光性ハロゲン化銀乳剤(Ⅰ) イエロー色素供与性化合物(1) ゼラチン 電子供与体④ 高沸点溶媒⑧ 電子伝達剤プレカーサー③ 水酸化亜鉛 カブリ防止剤④ 界面活性剤⑦(注5) 水溶性ポリマー(注3)	銀換算380 400 600 308 200 13 330 0.6 18 13
第4層	中間層	ゼラチン 電子供与体④ 高沸点溶媒⑧ 界面活性剤⑥(注3) 界面活性剤⑥(注6) 界面活性剤⑦(注5) 電子伝達剤⑥(注7) 水溶性ポリマー(注3) 硬化剤⑧(注8)	700 130 48 13 61 2 34 19 37
第3層	緑感光乳剤層	感光性ハロゲン化銀乳剤(Ⅱ) マゼンタ色素供与性化合物(2) ゼラチン	銀換算220 363 310

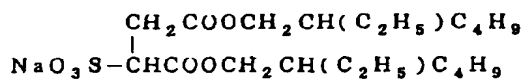
表1 つづき

層ナンバー	層名		塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )
第3層	緑感乳剤層	電子供与体① 高沸点溶媒② 電子伝達剤プレカサー③ 電子遮断剤④ (注7) 界面活性剤⑦ (注5) 水溶性ポリマー (注3) カブリ防止剤⑩ (注4)	1.58 1.83 1.5 2.7 1.3 1.1 0.8
第2層	中間層	セラチン 水酸化強碱 電子供与体④ 高沸点溶媒② 界面活性剤⑦ (注5) 界面活性剤⑧ (注6) 界面活性剤⑥ (注6) 水溶性ポリマー (注3) 活性炭	79.0 30.0 13.0 7.3 2 10.0 1.1 1.2 2.3
第1層	赤感乳剤層	感光性ヘロゲン化銀乳剤 (Ⅲ) シアニン色素供与性化合物 (3) セラチン 電子供与体① 高沸点溶媒② 電子伝達剤プレカサー③ 電子伝達剤④ (注7) 界面活性剤⑦ (注5) 水溶性ポリマー (注3) カブリ防止剤⑩ (注10)	銀換算23.0 34.3 33.0 16.3 17.2 1.7 2.8 1.0 3 0.7
支持体	ポリエチレンテレフタレート 96μ (パツク層にカーボンブラック塗布)		

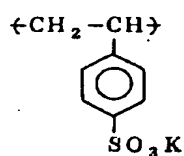
注1) 界面活性剤



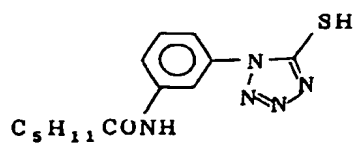
注2) 界面活性剤⑥



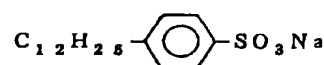
注3) 水溶性ポリマー



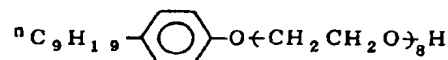
注4) カブリ防止剤⑩



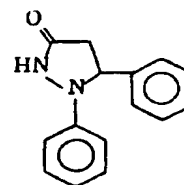
注5) 界面活性剤⑦



注6) 界面活性剤⑧



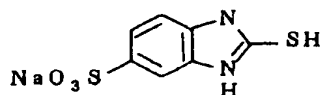
注7) 電子伝達剤③



注8) 硬膜剤⑨

1,2-ビス(ビニルスルホニルアセトアミド)エタン

注 10) カブリ防止剤⑩



次に色素固定材料の作り方について述べる。

次表の構成の色素固定材料 R-1 を作った。

表 2 受像材料 R-1 の構成

ナンバー	添 加 物	添加量 (g/m <sup>2</sup> )
第 3 層	ゼラチン	0.05
	シリコンオイル(1)	0.04
	界面活性剤(1)	0.001
	" (2)	0.02
	" (3)	0.10
	マツト剤(1)	0.02
	ピコリン酸グアニジン	0.45
	水溶性ポリマー(1)	0.24

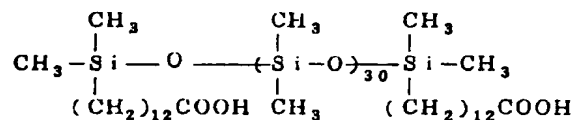
表 2 つづき

ナンバー	添 加 物	添加量 (g/m <sup>2</sup> )
第 2 層	媒染剤(1)	2.35
	水溶性ポリマー(1)	0.20
	ゼラチン	1.40
	水溶性ポリマー(2)	0.60
	高沸点溶媒(1)	1.40
	ピコリン酸グアニジン	2.25
	蛍光増白剤(1)	0.05
	界面活性剤(5)	0.15
第 1 層	ゼラチン	0.45
	界面活性剤(3)	0.01
	水溶性ポリマー(1)	0.04
	硬膜剤(1)	0.30
支 持 体		
バック	ゼラチン	3.25
第 1 層	硬膜剤(1)	0.25
バック	ゼラチン	0.44
	シリコンオイル(1)	0.08
	界面活性剤(4)	0.04
	界面活性剤(5)	0.01
	マツト剤(2)	0.03

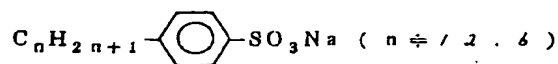
支持体(1)の構成

層 名 称	組 成 物	膜 厚(μ)
表面下塗り層	ゼラチン	0.1
表面 P E 層 (グロツシー)	低密度ポリエチレン(密度 0.923) : 89.2 部 表面処理した酸化チタン : 10.0 部 群青 : 0.8 部	45.0
ベ ル プ 層	上質紙(LBK P/NBK P=1:1, 密度 1.080)	92.6
表面 P E 層 (マツト)	高密度ポリエチレン(密度 0.960)	36.0
表面下塗り層	ゼラチン コロイダルシリカ	0.05 0.05
Total		173.8

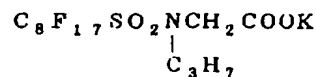
シリコンオイル(1)



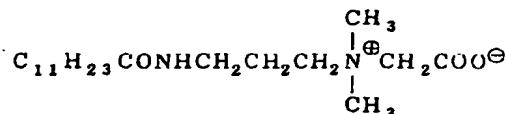
界面活性剤(1)



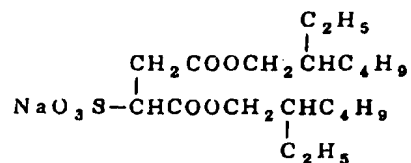
界面活性剤(2)



界面活性剤(3)



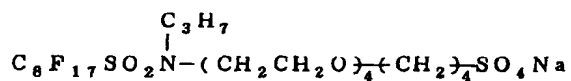
## 界面活性剤(4)



## 蛍光増白剤(1)

2,5ビス(3-ターシヤルブチルベンゾオキ  
サゾル(2))チオフェン

## 界面活性剤(5)



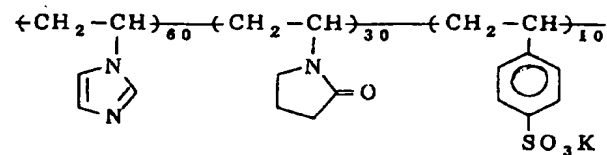
## 水溶性ポリマー(1)

スミカゲル L S-H (住友化学特製)

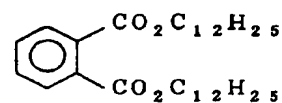
## 水溶性ポリマー(2)

デキストラン(分子量7万)

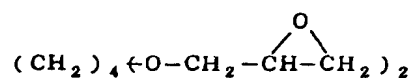
## 媒染剤(1)



## 高沸点溶媒(1)



## 硬膜剤(1)



## マツト剤(1)\*

シリカ

## マツト剤(2)\*

ベンゾグアナミン樹脂

(平均粒径15μ)

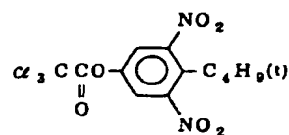
(表 3)

感光材料系	添 加 物	添 加 法	添 加 層 と 添 加 量 (g/m <sup>2</sup> )						置換基定数の総和
			1 層	2 層	3 層	4 層	5 層	6 層	
101	—	—	—	—	—	—	—	—	—
102	(1)*	A	0.03	—	0.03	—	0.04	—	-0.30
103	(2)*	A	0.03	—	0.03	—	0.04	—	3.93
104	AP-1	A	0.03	—	0.03	—	0.04	—	0.61
105	#	B	0.03	—	0.03	—	0.04	—	#
106	AP-11	A	—	0.03	—	0.03	—	—	0.93
107	#	A	—	0.10	—	0.10	—	—	#
108	AP-13	A	0.03	—	0.03	—	0.03	—	0.33
109	#	B	—	0.03	—	0.03	—	0.03	#
110	AP-17	A	0.03	—	0.03	—	0.04	—	1.63
111	#	A	0.03	—	0.03	—	0.07	—	#
112	#	B	—	—	—	0.1	—	—	#

A: 乳化分散法

B: 微粒子分散法

(2)\*



上記多層構成のカラー感光材料101~112にタングステン電球を用い、連続的に濃度に変化しているB、G、R及びグレーの色分解フィルターを通して5000ルクスで1/10秒間露光した。

この露光済みの感光材料を線速20mm/secで送りながら、その乳剤面に15ml/m<sup>2</sup>の水をワイヤーバーで供給し、その後直ちに受像材料と膜面が接するように重ね合わせた。

吸水した膜の温度が85°Cとなるように温度調節したヒートローラーを用い、15秒間加熱した。次に受像材料からひきはがすと、受像材料上にB、G、Rおよびグレーの色分解フィルターに対応してブルー、グリーン、レッド、グレーの鮮明な像がムラなく得られた。

さらに、感光材料101~112を40°C、湿度70%の条件下、7日間保存したサンプルについても同様の露光、現像処理を行った。

保存前ならびに保存後の感光材料101~112の両者について、グレー部のシアン、マゼンタ、

イエローの最高濃度(Dmax)、ならびに最低濃度(Dmin)を測定した結果を表4に示す。

次に感光材料101に対し、[表3]に示す内容で本発明の酸プレカーサーならびに比較化合物を添加した以外は、101と全く同じ構成の感光材料102~112をそれぞれ作成した。なお、酸プレカーサーを、乳化分散法を用いて添加する場合は、その添加層が第1、3、5層のときには、色素供与性物質と共に乳化し、第2、4層のときには、電子供与体④と共に乳化して添加した。微粉子分散法を用いて添加する場合には、電子伝達剤⑤と同様の処方で分散して添加した。

〔表4〕

	感光材料名	備 考	Dmax			Dmin		
			シアン	マゼンタ	イエロー	シアン	マゼンタ	イエロー
保 存 前	101	比較例	2.05	2.20	2.02	0.12	0.18	0.15
	102	"	2.03	2.15	1.96	0.11	0.17	0.14
	103	"	1.85	1.90	1.66	0.12	0.18	0.15
	104	本発明	2.05	2.20	2.03	0.12	0.18	0.15
	105	"	2.05	2.21	2.01	0.12	0.17	0.15
	106	"	2.04	2.20	2.01	0.12	0.18	0.15
	107	"	2.05	2.20	2.01	0.12	0.18	0.14
	108	"	2.04	2.19	2.02	0.12	0.18	0.15
	109	"	2.05	2.21	2.02	0.12	0.18	0.15
	110	"	2.04	2.21	2.01	0.12	0.17	0.15
	111	"	2.05	2.20	2.02	0.12	0.18	0.15
	112	"	2.05	2.20	2.02	0.12	0.18	0.15
保 存 後	101	比較例	2.05	2.19	2.01	0.17	0.22	0.20
	102	"	2.02	2.14	1.95	0.18	0.21	0.19
	103	"	1.85	1.87	1.60	0.14	0.20	0.16
	104	本発明	2.05	2.20	2.01	0.14	0.20	0.17
	105	"	2.04	2.21	2.02	0.14	0.19	0.17
	106	"	2.05	2.20	2.01	0.14	0.20	0.17
	107	"	2.05	2.19	2.02	0.15	0.19	0.17
	108	"	2.04	2.21	2.01	0.14	0.19	0.17
	109	"	2.05	2.20	2.02	0.14	0.20	0.16
	110	"	2.05	2.21	2.01	0.14	0.19	0.17
	111	"	2.05	2.20	2.01	0.14	0.20	0.17
	112	"	2.05	2.21	2.01	0.14	0.20	0.17

〔表4〕より、本発明の効果は明らかである。

## 実施例 2

第3層と第1層用のハロゲン化銀乳剤の作り方を述べる。

良く攪拌しているセラチン水溶液（水1000 ml中にセラチン20gと塩化ナトリウム3gを含み、75°Cに保温したもの）に塩化ナトリウムと臭化カリウムを含有している水溶液600 mlと硝酸銀水溶液（水600 mlに硝酸銀0.5gモルを溶解させたもの）を同時に40分間にわたって等流量で添加した。このようにして、平均粒子サイズ0.40 μmの単分散立方体塩臭化銀乳剤（臭素50モル%）を調製した。

水洗、脱塩後、チオ硫酸ナトリウム5gと4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン20gを添加して、60°Cで化学増感を行なった。乳剤の収量は600gであった。

次に、第3層用のハロゲン化銀乳剤の作り方を述べる。

良く攪拌しているセラチン水溶液（水1000

ml中にセラチン20gと塩化ナトリウム3gを含み、75°Cに保温したもの）に塩化ナトリウムと臭化カリウムを含有している水溶液600 mlと硝酸銀水溶液（水600 mlに硝酸銀0.5gモルを溶解させたもの）を同時に40分間にわたって等流量で添加した。このようにして、平均粒子サイズ0.35 μmの単分散立方体塩臭化銀乳剤（臭素80モル%）を調製した。

水洗、脱塩後、チオ硫酸ナトリウム5gと4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン20gを添加して、60°Cで化学増感を行なった。乳剤の収量は600gであった。

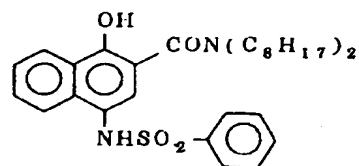
ベンゾトリアゾール銀乳剤の作り方について述べる。

セラチン28gとベンゾトリアゾール13.2gを水300 mlに溶解した。この溶液を40°Cに保ち攪拌した。この溶液に硝酸銀17gを水100 mlに溶かした液を2分間で加えた。

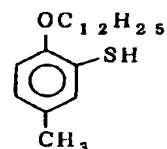
このベンゾトリアゾール銀乳剤のpHを調整し、

させ、均一な溶液とした。この溶液と石灰処理セラチンの3%溶液100gとを攪拌混合した後、ホモジナイザーで10分間、10000rpmにて分散した。この分散液をイエローの色素供与性物質の分散物という。

## 補助現像剤(イ)



## カブリ防止剤(ロ)



アセチレン銀乳剤の作り方について述べる。

セラチン20gと4-アセチルアミノフェニルアセチレン4.6gを水1000 mlとエタノール200 mlに溶解した。この溶液を40°Cに保ち攪拌した。この溶液に硝酸銀4.5gを水200 mlに溶かした液を5分間で加えた。この分散物のpHを調整し、沈降させ過剰の塩を除去した。この後、pHを6.3に合わせ収量300gのアセチレン銀化合物の分散物を得た。

次に、色素供与性物質のセラチン分散物の作り方について述べる。

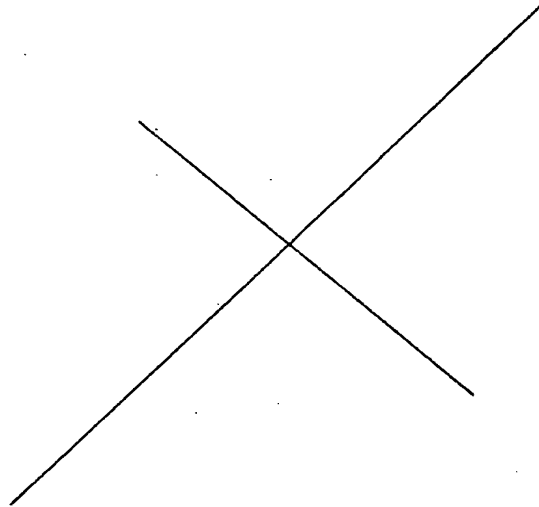
イエローの色素供与性物質(3)\*を5g、補助現像剤(イ)を0.2g、カブリ防止剤(ロ)を0.2g、界面活性剤としてコハク酸-2-エチルヘキシルエステルスルホン酸ソーダ0.5g、トリイソノニルフォスフェート2.5gを秤量し、酢酸エチル30 mlを加え、約60°Cに加熱溶解

マゼンタの色素供与性物質(5)\*を使う事と高沸点溶媒としてトリクレシルフォスフェートを2.

39 使用以外は、上記方法により同様にしてマゼンタの色素供与性物質の分散物を作つた。

イエローの色素分散物と同様にして、シアンの色素供与性物質(6)\* を使いシアンの色素供与性物質の分散物を作つた。

これらにより、次表のような多層構成の熱現像感光材料20/を作つた。〔表5〕

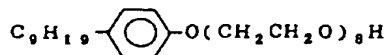


〔表 5〕

第6層	セラチン(塗布量: $800 \text{ mg/m}^2$ )、硬膜剤* <sup>3</sup> (塗布量: $16 \text{ mg/m}^2$ )、シリカ* <sup>5</sup> (塗布量: $100 \text{ mg/m}^2$ )、水酸化亜鉛(塗布量: $300 \text{ mg/m}^2$ )
第5層	緑感性乳剤層 塩臭化銀乳剤(臭素50モル%, 塗布量: 銀 $400 \text{ mg/m}^2$ )、ベンゾトリアゾール銀乳剤(塗布量: 銀 $20 \text{ mg/m}^2$ )、増感色素D-1(塗布量: $10^{-6}$ モル/ $\text{m}^2$ )、硬膜剤* <sup>3</sup> (塗布量: $16 \text{ mg/m}^2$ )、イエロー色素供与性物質(4)* (塗布量: $400 \text{ mg/m}^2$ )、セラチン(塗布量: $1400 \text{ mg/m}^2$ )、高沸点溶媒* <sup>4</sup> (塗布量: $200 \text{ mg/m}^2$ )、界面活性剤* <sup>2</sup> (塗布量: $100 \text{ mg/m}^2$ )
第4層	中間層 セラチン(塗布量: $900 \text{ mg/m}^2$ )、硬膜剤* <sup>3</sup> (塗布量: $16 \text{ mg/m}^2$ )、水酸化亜鉛(塗布量: $300 \text{ mg/m}^2$ )
第3層	赤感性乳剤層 塩臭化銀乳剤(臭素50モル%, 塗布量: 銀 $300 \text{ mg/m}^2$ )、アセチレン銀乳剤(塗布量: 銀 $60 \text{ mg/m}^2$ )、ベンゾトリアゾール銀乳剤(塗布量: 銀 $20 \text{ mg/m}^2$ )、増感色素D-2( $8 \times 10^{-7}$ モル/ $\text{m}^2$ )、硬膜剤* <sup>3</sup> (塗布量: $16 \text{ mg/m}^2$ )、マゼンタ色素供与性物質(5)* (塗布量: $400 \text{ mg/m}^2$ )、セラチン(塗布量: $800 \text{ mg/m}^2$ )、高沸点溶媒* <sup>4</sup> (塗布量: $200 \text{ mg/m}^2$ )、界面活性剤* <sup>2</sup> (塗布量: $100 \text{ mg/m}^2$ )
第2層	中間層 セラチン(塗布量: $800 \text{ mg/m}^2$ )、硬膜剤* <sup>3</sup> (塗布量: $16 \text{ mg/m}^2$ )、水酸化亜鉛(塗布量: $300 \text{ mg/m}^2$ )
第1層	赤外光感光性乳剤層 塩臭化銀乳剤(臭素50モル%, 塗布量: 銀 $300 \text{ mg/m}^2$ )、アセチレン銀乳剤(塗布量: 銀 $25 \text{ mg/m}^2$ )、ベンゾトリアゾール銀乳剤(塗布量: 銀 $50 \text{ mg/m}^2$ )、増感色素D-3(塗布量: $10^{-8}$ モル/ $\text{m}^2$ )、硬膜剤* <sup>3</sup> (塗布量: $16 \text{ mg/m}^2$ )、シアンの色素供与性物質(6)* (塗布量: $300 \text{ mg/m}^2$ )、セラチン(塗布量: $600 \text{ mg/m}^2$ )、高沸点溶媒* <sup>4</sup> (塗布量: $150 \text{ mg/m}^2$ )、界面活性剤* <sup>2</sup> (塗布量: $100 \text{ mg/m}^2$ )
支 持 体* <sup>1</sup>	

\* 1 : ポリエチレンテレフタレート膜厚 / 80 μm

\* 2 :



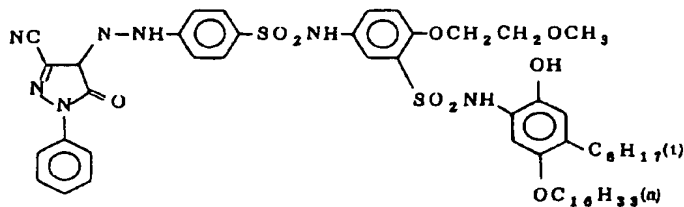
\* 3 : 1,2-ビス(ビニルスルフォニルアセトアミド)エタン

\* 4 :  $(\text{iso-C}_9\text{H}_{19}\text{O})_3\text{P}=\text{O}$

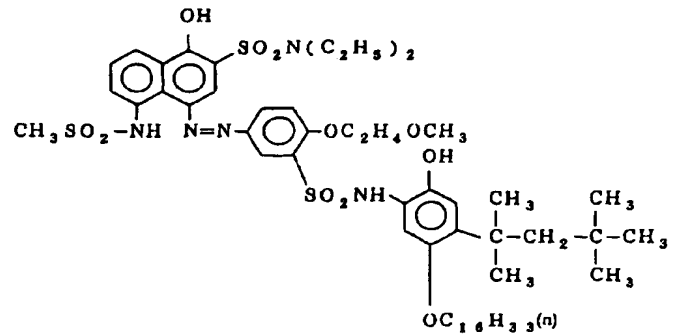
\* 5 : サイズ 4 μm

色素供与性物質

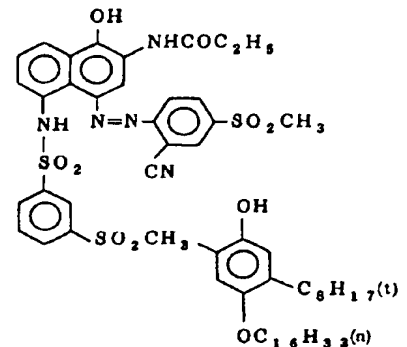
(4) \*



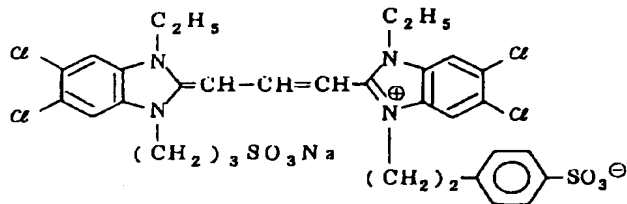
(5) \*



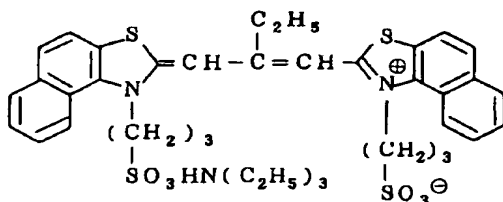
(6) \*



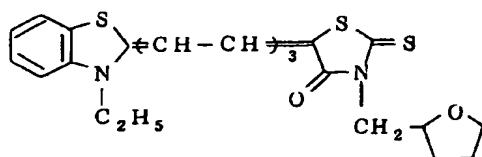
(D-1)



(D-2)



(D-3)



このようにして作成した感光材料 201 ~ 207 にタングステン電球を用い、連続的に濃度が変化している G、R、I R 三色分解フィルター (G は 500 ~ 600 nm、R は 600 ~ 700 nm のバンドパスフィルター、I R は 700 nm 以上透過のフィルターを用い構成した) を通して、500 ルックスで 1 秒露光した。

この露光済みの熱現像感光材料の乳剤面に 1.2 ml/m<sup>2</sup> の水をワイヤーバーで供給し、その後色素固定材料 R-1 と膜面が接するように重ね合せた。

吸水した膜の温度が 88、及び 98 °C となるよう温度調整したヒートローラーを用い、30 秒間加熱した後色素固定材料を感光材料から引きはがすと、固定材料上に G、R、I R の三色分解フィルターに対応してイエロー、マゼンタ、シアン of 鮮明な像が得られた。

次に、〔表 6〕に示す内容で、添加物を加えた以外は、201 と全く同じ構成の感光材料 202 ~ 207 をそれぞれ作成した。

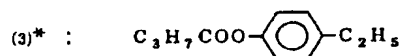
(表 6)

感光材料名	添 加 物	添 加 法	添 加 層 と 添 加 量 (g/m <sup>2</sup> )						置換基足数 の 総 和
			1 層	2 層	3 層	4 層	5 層	6 層	
201	—	—	—	—	—	—	—	—	—
202	(3)*	A	0.10	—	0.10	—	0.10	—	-0.263
203	#	A	1.0	—	1.0	—	1.0	—	#
204	AP-18	A	0.03	—	0.03	—	0.08	—	0.34
205	#	A	—	0.09	—	0.09	—	—	#
206	AP-21	A	0.03	—	0.03	—	0.04	—	0.98
207	#	B	—	—	—	—	—	0.10	#

A : 乳化分散法

分散法の詳細は実施例1と同じ

B : 微粒子分散法



実施例1と同様にして、感光材料201～207を40℃、湿度70%の条件下7日間保存した。保存後のサンプルについても同様に露光現像処理を行った。

上記サンプルそれぞれについて、Dmax、Dminを各色測定した結果を〔表7〕に示す。

〔表 7〕

	感光材料名	備 考	Dmax			Dmin		
			シアシ	マゼンタ	イエロー	シアシ	マゼンタ	イエロー
保 存 前	201	比較例	2.30	2.20	2.02	0.13	0.11	0.11
	202	"	2.31	2.18	2.00	0.13	0.11	0.11
	203	"	2.05	2.01	1.70	0.13	0.11	0.12
	204	本発明	2.31	2.19	2.02	0.13	0.11	0.11
	205	"	2.30	2.20	2.01	0.14	0.11	0.11
	206	"	2.31	2.20	2.01	0.13	0.11	0.11
	207	"	2.30	2.20	2.02	0.13	0.11	0.11
保 存 後	201	比較例	2.31	2.20	2.01	0.16	0.13	0.14
	202	"	2.29	2.18	2.00	0.16	0.13	0.14
	203	"	2.05	1.99	1.69	0.13	0.12	0.13
	204	本発明	2.30	2.19	2.02	0.14	0.12	0.12
	205	"	2.31	2.20	2.01	0.13	0.12	0.12
	206	"	2.30	2.20	2.02	0.14	0.12	0.12
	207	"	2.31	2.20	2.02	0.14	0.12	0.12

(表7)より、本発明の効果は明らかである。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

## 手 続 補 正 書

平成 / 年 // 月 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 平成 / 年 特 願 第 131763 号

2. 発明の名称 熱現像カラー感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称 (520)富士写真フイルム株式会社

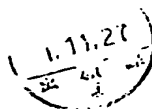
代表者 大 西 實



連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社

電話 (406) 2537

方式  
審査 (四)4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」  
の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下  
記の通り補正する。

1) 第9頁5行目の

「オイルプロテフ」を

「オイルプロテク」

と補正する。

2) 第17頁AP-15の化学構造式中の

「-C-O-CH&lt;」を

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-O-CH<} \end{array}$$

と補正する。

3) 第68頁4行目の

「ホモジナイザー」を

「ホモジナイザ」

と補正する。

4) 第71頁下から3～2行目の

「ホモジナイザー」を

「ホモジナイザー」

と補正する。

5) 第73頁の全文を別紙1のとおり補正する。

6) 第74頁の全文を別紙2のとおり補正する。

7) 第75頁1行目の

「界面活性剤」を

「界面活性剤⑤」

と補正する。

8) 第75頁下から2行目の

「注4) カブリ防止剤⑥」を

「注4) カブリ防止剤⑦」

と補正する。

9) 第81頁4行目の

「5-ターシャル」を

「5-ターシャリー」

と補正する。

10) 第82頁最終行の「(平均粒径15 $\mu$ )」

の後に行をかえて別紙3を挿入する。

11) 第85頁3行目の

「次に」から

と補正する。

16) 第95頁18行目の

「次に」から

同頁20行目の

「作成した。」まで

を削除する。

同頁12行目の

「添加した。」まで

を削除する。

12) 第89頁15行目の

「物質(3)\*」を

「物質(4)\*」

と補正する。

13) 第91頁3行目の

「イエローの色素」の後に

「供与性物質の」

を挿入する。

14) 第95頁1行目の

「このように」の前に

「次に(表6)に示す内容で、添加物を加えた

以外は、201と全く同じ構成の感光材料20

2~207をそれぞれ作成した。」

を挿入する。

15) 第95頁12行目の

「88、及び98℃」を

「93℃」

別紙2

表1. つづき

層ナンバー	層名	塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )
第3層	緑感乳剤層	電子供与体① 高沸点溶媒② 電子伝達剤アレカーサー③ 電子伝達剤⑥ (注7) 界面活性剤⑦ (注5) 水溶性ポリマー (注3) カブリ防止剤⑩ (注4)
第2層	中間層	ゼラチン 水酸化亜鉛 電子供与体④ 高沸点溶媒② 界面活性剤⑦ (注5) 界面活性剤⑧ (注6) 界面活性剤⑥ (注6) 水溶性ポリマー (注3) 活性炭
第1層	赤感乳剤層	感光性ハロゲン化銀乳剤 (Ⅲ) シアニン色素供与性化合物③ ゼラチン 電子供与体① 高沸点溶媒② 電子伝達剤アレカーサー③ 電子伝達剤⑥ (注7) 界面活性剤⑦ (注5) 水溶性ポリマー (注3) カブリ防止剤⑩ (注10)
支持体	ポリエチレンテレフタレート 96μ (バック層にカーボンブラック塗布)	
		総塗布量 230 343 330 163 172 17 28 10 5 0.7

別紙1

表1. 感光材料101の構成

層ナンバー	層名	塗布量 (mg/m <sup>2</sup> )
第6層	保護層	ゼラチン シリカ (サイズ4μ) 水酸化亜鉛 界面活性剤⑤ (注1) 界面活性剤⑥ (注2) 水溶性ポリマー (注3)
第5層	青感乳剤層	感光性ハロゲン化銀乳剤 (Ⅰ) イエロー色素供与性化合物① ゼラチン 電子供与体① 高沸点溶媒② 電子伝達剤アレカーサー③ 水酸化亜鉛 カブリ防止剤⑩ (注4) 界面活性剤⑦ (注5) 水溶性ポリマー (注3)
第4層	中間層	ゼラチン 電子供与体④ 高沸点溶媒② 界面活性剤⑥ (注2) 界面活性剤⑧ (注6) 界面活性剤⑦ (注5) 電子伝達剤⑥ (注7) 水溶性ポリマー (注3) 硬脂酸⑧ (注8)
第3層	緑感乳剤層	感光性ハロゲン化銀乳剤 (Ⅱ) マゼンタ色素供与性化合物② ゼラチン
		総塗布量 220 365 310

## 別紙 3

「次に感光材料101に対し、(表3)に示す内容で本発明の酸ブレカーサーならびに比較化合物を添加した以外は、101と全く同じ構成の感光材料102～112をそれぞれ作成した。なお、酸ブレカーサーを、乳化分散法を用いて添加する場合は、その添加層が第1、3、5層のときには、色素供与性物質と共に乳化し、第2、4層のときには、電子供与体④と共に乳化して添加した。微粉子分散法を用いて添加する場合には、電子伝達剤⑨と同様の処方で分散して添加した。」